

# Kannettavan XRD:n mahdollisuudet malminetsinnässä

Kandidaatintyö  
Hanna Koskinen  
2433578  
[hkoskinen@gmail.com](mailto:hkoskinen@gmail.com)

Kaivannaisalan tiedekunta  
Oulun yliopisto  
2017

## TIIVISTELMÄ

Röntgendiffraktiomenetelmä on keksitty jo 1900-luvun alussa ja sitä on käytetty mineraalien tutkimuksessa siitä lähtien. Kannettavia XRD-laitteita ei kuitenkaan ole vielä ollut laajassa käytössä muutamia kokeiluja lukuun ottamatta. Kannettava XRF (röntgenfluoresenssianalysaattori) sen sijaan on jo vakiinnuttanut paikkansa esimerkiksi malminetsinnässä kenttänäytteenottoa kohdentavana menetelmänä. Sillä saadaan analysoitua näytteen kemiallinen koostumus, mutta ei näytteen sisältämiä mineraaleja kuten XRD:llä. Kannettavaan XRF-analysaattoriin verrattuna kannettavalla XRD-laitteella on enemmän geometrisiä vaatimuksia, minkä takia sen kehittäminen on ollut hankalampaa. Markkinoille on kuitenkin saatu XRF- ja XRD-tekniikat yhdistäviä kannettavia laitteita. Kummallakin menetelmällä on rajoitteensa, mutta yhdessä käytettynä ne täydentävät toisiaan.

Tässä työssä tarkastellaan kannettavan XRD:n toimintaperiaatteita sekä kokemuksia yhdistetyn XRD/XRF-laitteen käytöstä kentällä. Tarkoituksena on myös aiempien kenttätutkimusten perusteella selvittää menetelmän mahdollisuuksia ja rajoitteita kriittisten mineraalien ja niiden indikaattorimineraalien etsinnässä. Laitteen käyttökelpoisuus riippuu muun muassa sen tuottaman tiedon tarkkuudesta ja luotettavuudesta verrattuna muihin, lähinnä laboratorio-olosuhteissa käytettäviin menetelmiin. Tärkeitä kriteerejä ovat myös menetelmän nopeus sekä se, millaisille näytteille menetelmä sopii ja paljonko esikäsittelyä näytteille pitää tehdä.

## Sisällysluettelo

<b>1. JOHDANTO.....</b>	<b>3</b>
<b>2. RÖNTGENDIFFRAKTION TEORIAA .....</b>	<b>4</b>
2.1. RÖNTGENDIFFRAKTION PERIAATTEET .....	5
2.2. RÖNTGENSÄDEDIFFRAKTOMETRI.....	9
2.3. NÄYTTEIDEN VALMISTELU.....	12
2.4. KVALITATIIVINEN JA KVANTITATIIVINEN FAASIANALYYSI.....	13
<b>3. KANNETTAVA XRD-LAITE .....</b>	<b>15</b>
3.1. KANNETTAVA XRD-LAITE GEOLOGISESSA TUTKIMUKSESSA.....	15
3.2. KANNETTAVA XRD KULTTUURIHISTORIALLISSA TUTKIMUKSESSA .....	19
<b>4. KANNETTAVAN XRD-LAITTEEN ETUJA JA RAJOITTEITA .....</b>	<b>20</b>
<b>5. YHTEENVETO .....</b>	<b>21</b>

## LÄHTEET

## 1. JOHDANTO

Röntgendiffraktiomenetelmällä (XRD, X-ray diffraction) saadaan tietoa kiteisten aineiden kiderakenteesta, jolloin voidaan tunnistaa eri mineraaleja. Erityisesti hienorakeiset faasit saadaan XRD-menetelmällä tunnistettua paremmin kuin esimerkiksi pyyhkäisyelektronimikroskopiolla tai energiadiispersiivisellä spektrometrillä.

Röntgendiffraktiomenetelmä on keksitty jo 1900-luvun alussa ja sitä on käytetty mineraalien tutkimuksessa siitä lähtien. Kannettavia XRD-laitteita ei kuitenkaan ole vielä ollut laajassa käytössä muutamia kokeiluja lukuun ottamatta (mm. Uvarova ym. 2014, Baensch 2014 ja Burkett 2015). Kannettava XRF (X-ray fluorescence) sen sijaan on jo vakiinnuttanut paikkansa esimerkiksi malminetsinnässä kenttänäytteenottoa kohdentavana menetelmänä (mm. Gazley ja Fisher 2014, Sarala 2015, 2016). Sillä saadaan analysoitua näytteen kemiallinen koostumus, mutta ei näytteen sisältämiä mineraaleja kuten XRD:llä. Kannettavaan XRF-analysaattoriin verrattuna kannettavalla XRD-laitteella on enemmän geometrisiä vaatimuksia, minkä takia sen kehittäminen on ollut hankalampaa. Markkinoille on kuitenkin saatu XRF- ja XRD-tekniikat yhdistäviä kannettavia laitteita. Kummallakin menetelmällä on rajoitteensa, mutta yhdessä käytettynä ne täydentävät toisiaan.

XRF- ja XRD -tekniikat yhdistäviä kannettavia laitteita on kehitetty eri tarkoituksiin. 2000-luvun alussa esiteltiin ensimmäinen, CCD-kameraa (charge-coupled device) hyödyntävä pXRD-laite (portable XRD), joka liittyi NASA:n rahoittamaan, Marsin maaperän tutkimiseen tähtäävään CheMin XRD/XRF -projektiin (Blake 2012). Laitetta kehitti kaupalliseen tarkoitukseen Sarrazin ym. (2005). Työn tuloksena markkinoille tuli akkukäyttöinen kannettava laite, joka soveltuu jauhemaisille näytteille. Laitteesta on kehitetty sovelluksia monille aloille, kuten arkeologiseen ja kulttuuri- ja taidehistorialliseen tutkimukseen (mm. Uda ym. 2005, Gianoncelli ym. 2008). Tekniikkaa, jossa tutkittava kohde voidaan säilyttää alkuperäisessä muodossaan, ovat testanneet mm. Beck ym. (2013) ja Duran ym. (2010). Lisäksi laitetta on sovellettu lääketieteessä esimerkiksi lääkevääreännösten paljastamiseen (Blake 2012).

Tässä työssä tarkastellaan kannettavan XRD:n toimintaperiaatteita sekä kokemuksia yhdistetyn XRD/XRF-laitteen käytöstä kentällä. Tarkoituksena on myös aiempien kenttätutkimusten perusteella selvittää menetelmän mahdollisuuksia ja rajoitteita kriittisten mineraalien ja niiden indikaattorimineraalien etsinnässä. Laitteen käyttökelpoisuus riippuu muun muassa sen tuottaman tiedon tarkkuudesta ja luotettavuudesta verrattuna muihin, lähinnä laboratorio-olosuhteissa käytettäviin menetelmiin. Tärkeitä kriteerejä ovat myös menetelmän nopeus sekä se, millaisille näytteille menetelmä sopii ja paljonko esikäsittelyä näytteille pitää tehdä.

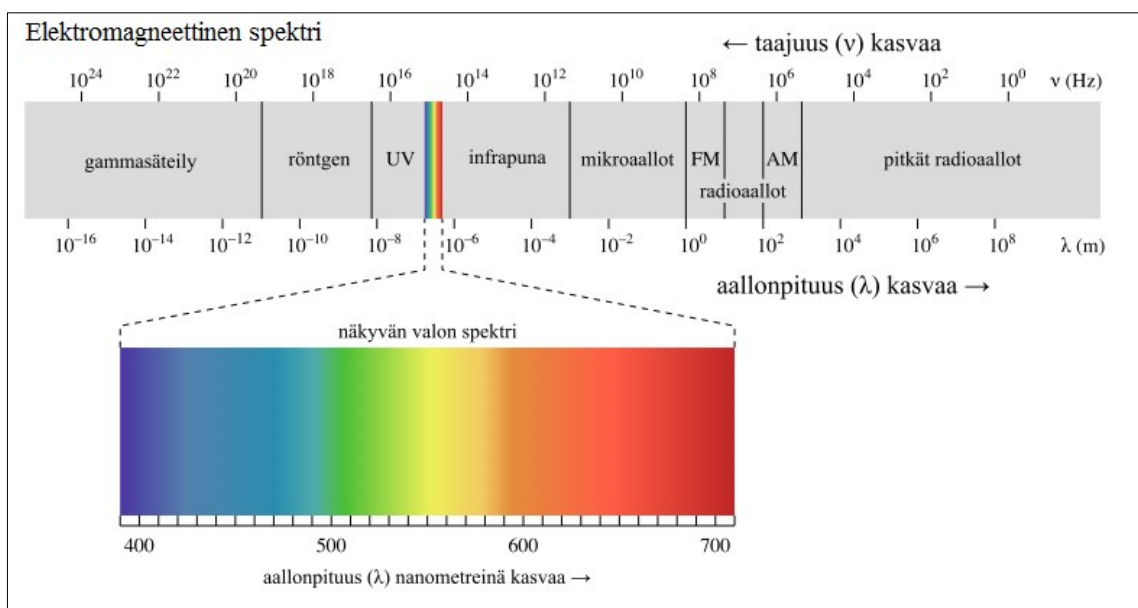
## 2. RÖNTGENDIFFRAKTION TEORIAA

Röntgensäteet ovat sähkömagneettisia aaltoja, jotka aiheuttavat viritystilan muutoksia atomien alemmilla elektroniorbitaaleilla. Niiden aallonpituus on välillä 0,01–10 nm, jota vastaava energia on 0,125–125 keV. Säteilyn energiaa kuvaa yhtälö

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

jossa  $h$  = Planckin vakio,  $\nu$  = taajuus,  $c$  = valon nopeus ja  $\lambda$  = aallonpituus.

Elektromagneettinen spektri jaetaan eri aallonpituusalueisiin kuvan 1. esittämällä tavalla.



**Kuva 1.** Elektromagneettinen spektri. (Wikimedia commons.)

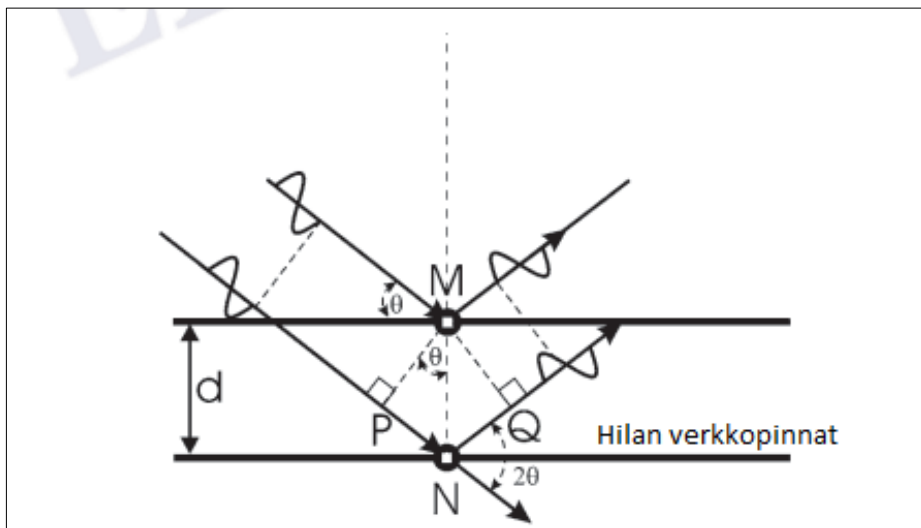
Diffraktio syntyy, kun valo siroaa jaksollisesti atomin elektroneista. Sironnan voimakkuus riippuu tällöin atomin sisältämien elektronien määrästä. Röntgensäteiden aallonpituus vastaa kiteen atomien välistä etäisyyttä. Kidehilan eri verkkopinnoilta tietyissä kulmissa heijastuvat säteet vahvistavat toisiaan, jolloin sironta muodostaa diffraktiokuvion. Sen avulla saadaan tietoa kiteessä olevien atomien järjestyksestä. (Speakman).

## 2.1. Röntgendiffraktion periaatteet

Röntgendiffraktio perustuu William Henry ja William Lawrence Braggin vuonna 1913 keksimään Braggin lakiin

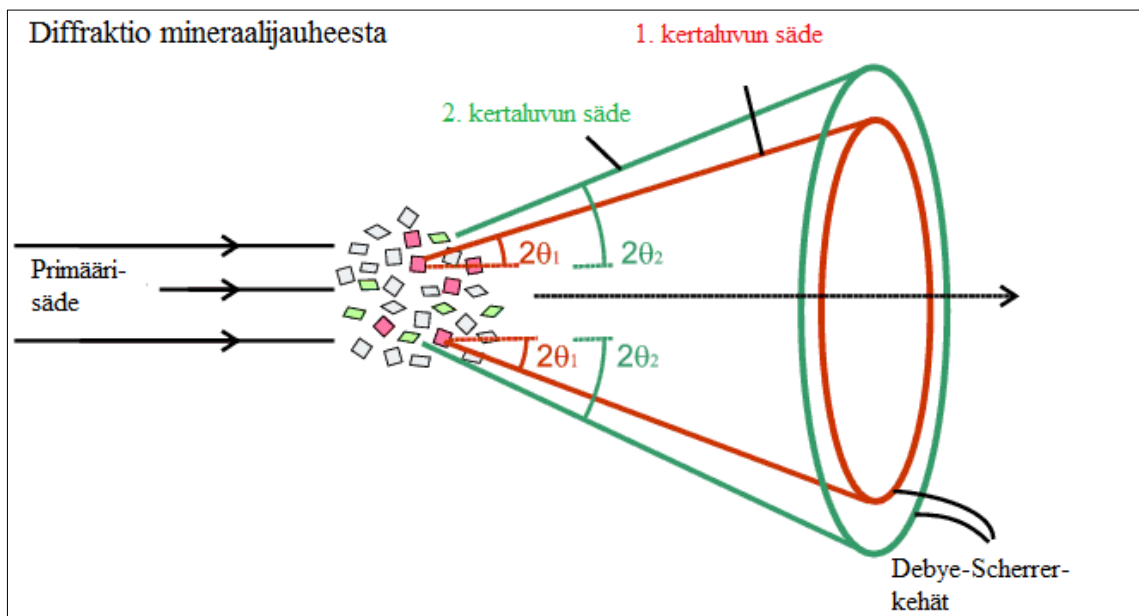
$$n \lambda = 2d \sin \theta,$$

jossa  $n$  = kokonaisluku (säteen kertaluku),  $\lambda$  = säteilyn aallonpituus,  $d$  = kidehilan verkkopintojen etäisyys ja  $\theta$  = tulokulma. Kun laki on voimassa, kidehilan eri verkkopinnoilta heijastuvat säteet vahvistavat toisiaan. Tällöin kiteen on oltava täsmälleen oikeassa kulmassa suhteessa tulevaan säteeseen (Kuva 2.).



**Kuva 2.** Braggin lakia kuvaava säteen heijastuminen kidehilan verkkopinnoilta. (Billinge ja Dinnebier 2008.)

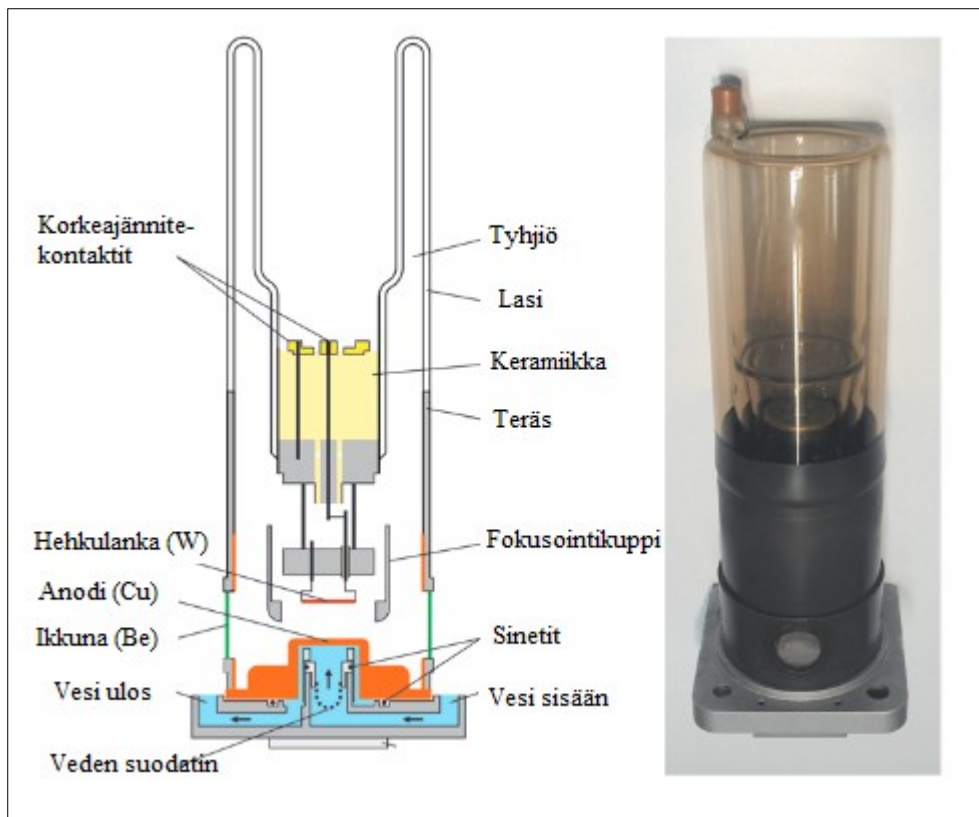
Tämän keksinnön myötä saatiin selville röntgensäteiden aaltoluonne ja kiteiden sisäisen järjestyksen periaatteet. Vuonna 1917 kehitetty mineraalijauheen diffraktiomenetelmä nopeutti mineraalien tunnistamista ja uusien mineraalien löytämistä. Debye-Scherrer-menetelmäksi kutsutussa järjestelyssä (Kuva 3.) mineraalijauhetta pyöritetään metallisylinterin keskellä olevan lasineulan sisällä. Näytteen läpi kulkeva primäärisäde diffraktoituu, jolloin se poikkeaa  $2\theta$ -kulman verran primäärisäteestä muodostaen kartion. Muodostuvasta diffraktiokuvioista nähdään  $2\theta$ -kulman arvo kunkin kidepinnan heijasteelle. Alkuperäisessä Debye-Scherrer-röntgendiffraktiokamerassa diffraktiokuvio valotettiin sylinterin sisään asetetulle filmille, jolloin säteilyn intensiteetti saatiin valottuvan viivan tummuudesta. (Tuisku)



**Kuva 3.** Debye-Scherrer-menetelmän periaate. Mineraalijauhetta pyöritetään samalla, kun primäärisäde johdetaan näytteen läpi, jolloin diffraktoituva säde poikkeaa kartiomaisesti  $2\theta$ -kulmalla primäärisäteestä. Diffraktiokuvio näyttää  $2\theta$ -kulman arvon kunkin kidepinnan heijasteelle. (Barnes ym. 1997–2006.)

Röntgensädediffraktio edellyttää intensiteetiltään riittävien säteiden synnyttämistä. Yleinen menetelmä on Erlichin ja Oppen (2011) mukaan suljettu röntgensädeputki (Kuva 4.), jossa katodi, eli kuuma wolframihehkulanka emittoi elektroneja. Keskitetyn elektronisäteilyn kohteena on anodi, jonka materiaali voi olla esimerkiksi kuparia, kobolttia tai molybdeenia, riippuen siitä, mitä röntgensäteiden aallonpituutta halutaan käyttää. Korkea jännite-ero ( $<60$  kV) katodin ja anodin välillä kiihdyttää elektronien vauhtia, jolla ne törmäävät anodiin. Elektronien kineettinen energia muuttuu lämmöksi (99%) ja röntgensäteilyksi (1%). Tämän takia anodin tehokas jäähdyttäminen on

olennaista. Jäähdytysjärjestelmällä säädellään maksimivoimaa, joka määrittää röntgensäteiden maksimi-intensiteetin.

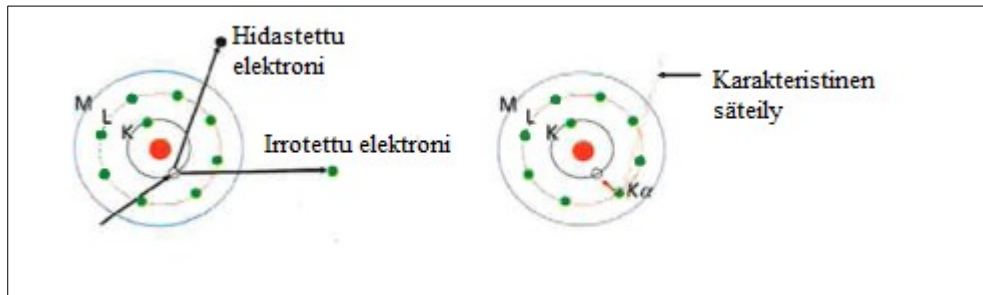


**Kuva 4.** Havainnekuva ja valokuva suljetusta röntgensädeputkesta. (Billinge ja Dinnebier 2008.)

Röntgensäteet emittoituvat putkesta beryllium-ikkunoiden läpi. Ikkunat pitävät putken sinetöitynä, mutta läpäisevät röntgensäteet. Elektronien ja anodin vuorovaikutuksessa vapautuu kahdenlaista säteilyä; valkoista säteilyä (Bremsstrahlung) ja karakteristista röntgensäteilyä, joista ensin mainittu on yleensä ei-toivottua. Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan suurimmassa osassa diffraktiotutkimuksista käytetään monokromaattista  $K\alpha$ -säteilyä, joka saadaan aikaan erillisellä monokromaattorilla tai suodattimella.

Karakteristinen röntgensäteily perustuu röntgensäteen energian kykyyn irrottaa elektroni joltakin atomin elektronikuorelta. Tällöin atomille syntyy jännitystila, jonka aiheuttaman ylimääräisen energian vapauttamiseksi irronnut elektroni korvautuu ulompana olevan kuoren elektronilla (Kuva 5).





**Kuva 5.** Karakteristisen röntgensäteilyn periaate. K-kuorelta poistunut elektroni korvautuu L-kuoren elektronilla, jolloin ylimääräinen energia vapautuu röntgensäteilynä. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Koska ulompina olevan kuoren elektronien energia on suurempi, tässä korvautumisessa syntyy säteilyenergiaa röntgensädefotonin muodossa. Fotonin energia synnyttää spektriin tietynlaisen viivan. Energian suuruus riippuu irronneen elektronin kuoren ja korvaavan elektronin kuoren välisestä energiaerosta. Kullakin atomilla on oma, luonteenomainen energiatasensa, joten syntyvä säteily on materiaalikohtaista. (Ermrich ja Oppen 2011.)

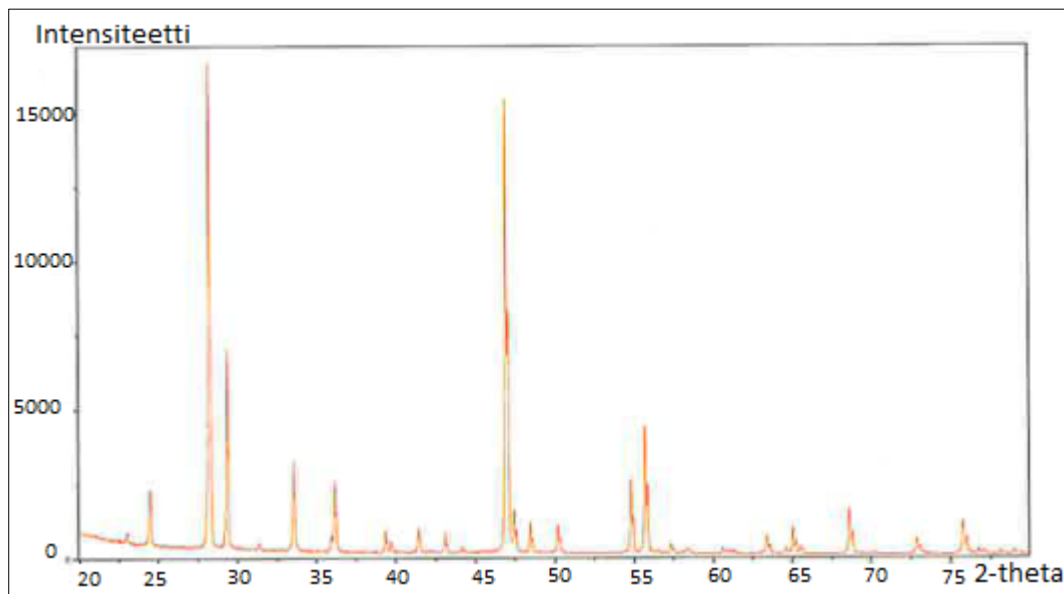
Jotta elektroni irtoaisi atomista, röntgensäteiden energian on oltava suurempi kuin elektronia sitova energia. Jos elektroni poistuu, tuleva röntgensädefotoni absorboituu, jolloin syntyy sirontaa. Suurin sironta syntyy, kun fotonin energia on vain hieman kiinnittymisenergiaa suurempi. Jokaiselle elektronikuorelle voidaan mitata energian kynnysarvot, jotka aiheuttavat suurimman sironnan. Fotonin aallonpituus riippuu aineen atomiluvusta, joten röntgensädeputken synnyttämä säteily riippuu anodin materiaalista. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Karakteristinen säteily on valkoisen säteilyn kanssa päällekkäistä. Karakteristista säteilyä säädellään kiihdytysjännitteen avulla. Jos jännite on liian suuri, valkoinen säteily peittää karakteristisen säteilyn, mikä näkyy diffraktogrammissa korkeana taustakohina. Kullekin anodimateriaalille on määritetty optimaalinen kiihdytysjännite. Taulukossa 1. on vertailtu optimaalista jännitettä eri materiaaleille karakteristisen röntgensäteilyn  $K\alpha$ -spektriviivan tuottamiseen. (Ermrich ja Oppen 2011.)

**Taulukko 1.** Optimaalisia jännite-eroja eri anodimateriaaleille. (Ermrich ja Oppper 2011.)

Anodimateriaali	Mo	Cu	Co	Cr
K $\alpha$ energia (keV)	17,4	8,0	6,9	5,4
Jännite-ero (kV)	60–50	40	30	25–20

Jauhediffraktogrammi näyttää sironneen säteen intensiteetin  $2\theta$ -kulmaan nähden. Kuvaajassa näkyvät piikit erottuvat taustasta ja kertovat heijasteen asemasta, intensiteetistä ja profiilista. Piikin aseman, eli  $2\theta$ -kulman avulla saadaan tietoa kidehilan parametreista. Intensiteetti määrittyy kiderakenteen perusteella. Heijasteiden muotoon puolestaan vaikuttavat sekä diffraktometrin geometria että kidekoko ja kiteen mikrojännitykset. Kuvassa 6. on esimerkki mineraaliseoksen diffraktiokuvioista. (Ermrich ja Oppper 2011.)



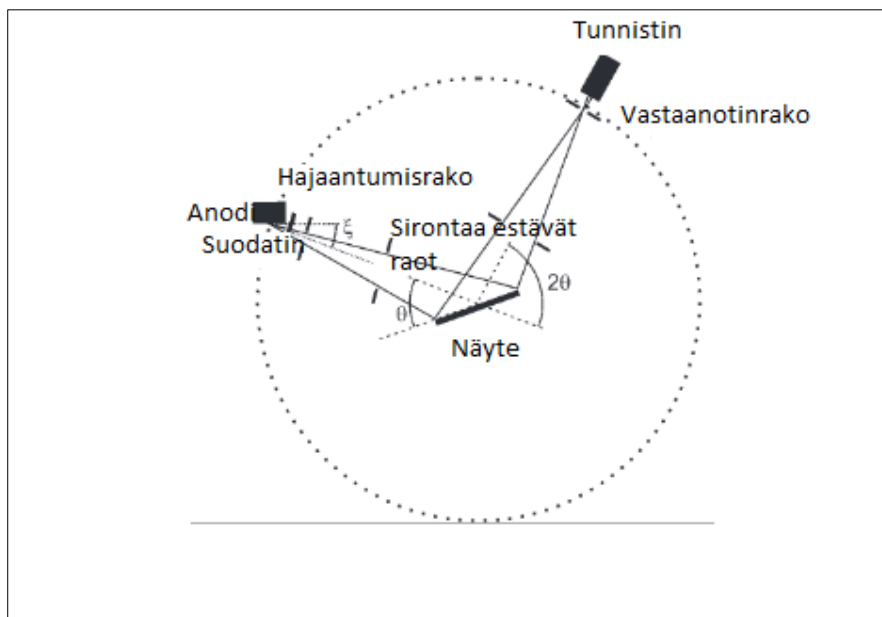
**Kuva 6.** Mineraaliseoksen diffraktiokuvio, joka kertoo sironnan intensiteetin suhteessa  $2\theta$ -kulmaan. (Ermrich ja Oppper 2011.)

## 2.2. Röntgensädediffraktometri

Jauhediffraktometrissä suljetun putken tuottamat röntgensäteet kulkevat ensimmäisten optisten komponenttien (hajaantumisraot ja -peilit) läpi näytteeseen ja diffraktoituvat. Ilmaisimeen ne kulkevat toisten optisten komponenttien (vastaanotinraot ja levymäiset

kokoojalinssit) läpi. Säteiden rekisteröidyistä intensiteeteistä luodaan diffraktogrammi. Diffraktometrin geometriasta ja näytteen tyypistä riippuen lähtevän säteen ja näytteen välinen kulma voi olla vakio tai vaihteleva. Heijastusgeometriassa röntgensäteet heijastetaan tasomaiselta näytepinnalta, läpäisevässä geometriassa säteet läpäisevät näytteen. (Ermrich ja Oppen 2011.)

Kuvassa 7. on heijastusgeometrian pohjalta toimivan diffraktometrin periaatteet. Tässä Bragg-Brentano-geometriaksi kutsutussa järjestelyssä diffraktoitunut kulma on aina kaksinkertainen lähtevän säteen kulmaan verrattuna ( $\theta/2\theta$  -moodi). Röntgensädeputki pysyy paikallaan, kun näytettä ja ilmaisinta liikutellaan. Myös  $\theta/\theta$  -moodia käytetään, jossa näyte pysyy vaakatasossa, kun putki ja ilmaisimien liikkuvat. Näin pystytään analysoimaan nestemäisiä näytteitä sekä suurta näytemäärää.



**Kuva 7.** Bragg-Brentano-geometrian periaate. Katkoviivalla näytteen ympärille piirretty ympyrä kuvaa kehää, jonka sisälle tasomaisesta näytteestä diffraktoitunut säteily keskittyy. Diffraktiokuvio saadaan kallistamalla näytettä muuttuvalla  $\theta$ -kulmalla suhteessa lähtevään säteeseen samalla kun säteilyä rekisteröivää ilmaisinta kallistetaan  $2\theta$ -kulmaan. Kun Braggin lain ehto täyttyy, rekisteröidään  $2\theta$ - ja intensiteettilukema. (Billinge ja Dinnebier 2008)

Läpäisevässä geometriassa röntgensädelähteen ja näytteen väliin tarvitaan Ermrichin ja Oppen (2011) mukaan fokuoiva elementti, esimerkiksi fokuoiva monikerroksinen peili tai taivutettu monokromaattori. Säde keskitetään näytteen läpi ilmaisimeen. Ensimmäiset optiset komponentit ja ilmaisimien ovat yhtä suurella etäisyydellä näytteestä Debye-Scherrer-menetelmän mukaisesti.

Diffraktometrissä käytettävän ilmaisimen tyyppi voi olla pisteilmaisinen, lineaarinen ilmaisinen tai alueilmaisinen. Billingen ja Dinnebierin (2008) mukaan pisteilmaisinen laskee kaikki tulevat fotonit niiden asemasta riippumatta. Lineaarinen PSD (position-sensitive detector) on monikanavainen, yksiulotteinen ilmaisinen, joka laskee fotonit suhteessa niiden asemaan  $2\theta$ -kulman suunnassa. Se rekisteröi diffraktoituneita intensiteettejä useissa diffraktiokulmissa samanaikaisesti. Kaksiulotteinen alueilmaisinen puolestaan erottelee intensiteetit myös kohtisuorassa  $2\theta$ -kulmaan nähden, jolloin se rekisteröi kokonaisen, tietyltä kidepinnalta heijastuvien säteiden muodostaman Debye-Scherrer-kartion. Nykyisin käytössä on useimmiten varauskytkettyyn piiriin perustuva CCD-kamera (charge-coupled device), jonka etuna on hyvä resoluutio ja nopeus.

XRD-ilmaisimien ominaisuudet vaikuttavat siihen, mihin tarkoitukseen laitteet sopivat. Tärkeitä ominaisuuksia Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan ovat kulmaresoluutio (angular resolution), energioresoluutio (energy resolution), intensiteettiraja (count rate linearity), kohinataso (detector noise), dynaaminen vaihteluväli (dynamic range), mittausaika (measurement time) ja ilmaisimen aktiivinen alue (active length or active area).

**Kulmaresoluutio:** ilmaisimen kyky erottaa vierekkäiset heijasteet (Braggin lain d-etäisyydet) toisistaan. Kulmaresoluutio voi olla esimerkiksi  $0,25^\circ$   $2\theta$  FWHM (full width at half maximum).

**Energioresoluutio:** ilmaisimen kyky erotella erityyppiset säteilyt ( $K\alpha$ ,  $K\beta$  ym.) esimerkiksi suodattimen tai monokromaattorin avulla.

**Intensiteettiraja:** intensiteettitaso (cps=counts per second), jonka yli mentäessä rekisteröity intensiteetti poikkeaa yli 5 % lähtevän säteen intensiteetistä. Liian suuret poikkeamat voivat aiheuttaa vääristymiä diffraktiokuvioihin.

**Kohinataso:** ilmaisimen kohinataso, joka ilmoitetaan fotoneina sekunnissa (cps=counts per second)

**Dynaaminen vaihteluväli:** intensiteettirajan ja kohinatason välinen erotus, eli ilmaisimella mitattavissa oleva intensiteettialue.

**Mittausaika:** aika, jonka ilmaisin tarvitsee tietyn kulmavaihteluvälin mittaamiseen.

**Ilmaisimen aktiivinen alue:** ilmaisimen mittaamien kulmien vaihteluväli.

### 2.3. Näytteiden valmistelu

Perinteisessä röntgendiffraktioanalyysissä näytteen on oltava edustava, eikä sitä pidä käsitellä enempää kuin on välttämätöntä. Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan jauhendiffraktionäytteen ihanteellinen partikkelikoko on 1–5  $\mu\text{m}$ . Jos näytemateriaali on liian karkeaa, piste- tai linjailmaisimet eivät tunnista kaikkia heijasteita, mikä johtaa vääristyneisiin intensiteettisuhteisiin. Jos taas kidealkiot ovat paljon pienempiä kuin 1  $\mu\text{m}$ , heijasteet laajenevat.

Näytteen jauhamisessa esiintyviä ongelmia voivat Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan olla jauheen kuumeneminen, laattamaiset materiaalit tai liian pitkäkestoinen jauhaminen. Kuumentamisen haittana ovat faasimuutokset ja hapettuminen. Niitä voidaan estää helposti haihtuvilla nesteillä, kuten asetonilla. Laattamaiset materiaalit, kuten kiilteet, jauhautuvat huonosti, jolloin tekstuuri saattaa vaikuttaa tuloksiin vääristävästi. Materiaalin haurastuttamiseen voidaan käyttää nestemäistä tyyppä. Liian pitkäkestoisessa jauhamisessa puolestaan kiteiden hilarakenteet saattavat tuhoutua tai näyte voi muuttua amorfiseksi. Epähomogeenisen materiaalin ongelmana ovat kovan ja pehmeän aineksen sekoittuminen, jolloin näytteen käsittely on hankalampaa.

Eri mittausgeometriat sopivat erityyppisille näytteille. Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan heijastusgeometriassa näytteen pinnan tulee olla oikealla korkeudella siten, että se mahtuu laitteen fokusoivaan ympyrään. Sekä kiillotetut että karkeapintaaiset näytteet soveltuvat näytemateriaaliksi. Geeleille, nesteille ja irtonaisille jauheille  $\theta/\theta$ -geometria on paras järjestely, koska siinä näyte pysyy vaakatasossa.

Läpäisevässä geometriassa materiaalin absorptio on tärkeä tekijä, koska se vaimentaa säteen intensiteettiä. Tulevan säteen ja läpäisseen säteen intensiteettien suhde tulisi olla enintään 4. Näytteen paksuus riippuu materiaalin huokoisuudesta ja vaihtelee useista mikrometreistä 3–4 mm paksuuteen. Läpäisevässä geometriassa jauhemaiset näytteet sijoitetaan kahden ohuen folion väliin. Hiusputkigeometria puolestaan sopii kosteusherkille jauhenäytteille sekä geeleille ja nesteille. Siinä tuleva säde kootaan siten, että se täsmää mahdollisimman hyvin hiusputken halkaisijan kanssa.

Billingen ja Dinnebierin (2008) mukaan hyvin suunnitellussa Bragg-Brentano-jauhediffraktiokokeessa näyte on tiheydeltään yhtenäinen ja tarpeeksi paksu, jotta säteily ei läpäise näytettä kaikissa sirontakulmissa. Hajaantumisrako valitaan niin, ettei säteiden heijastuminen ylitä pienillä sirontakulmilla näytteen pinta-alaa. Tällä tavalla absorptio ei riipu sirontakulmasta eikä vaikuta Braggin heijastusten suhteelliseen intensiteettiin. Hyvin huokoisilla näytteillä pinta voi kuitenkin olla tiheydeltään pienempi, jolloin pienillä kulmilla sironta on vähäisempää kuin suurilla kulmilla. Tästä seuraa, että pienen kulman (Braggin laissa suuren  $d$ -etäisyyden) heijasteiden intensiteetit ovat suhteessa heikompia kuin suurella kulmalla. Vaikutus voidaan korjata aineiston kvantitatiiviseen käsittelyyn tarkoitetuilla ohjelmilla.

## **2.4. Kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen faasianalyysi**

Diffraktiokuvio, joka näyttää säteiden intensiteetin suhteessa Braggin  $2\theta$ -kulmaan, on yksilöllinen jokaisella kemiallisella aineella. Kiderakenne nähdään heijastusten asemasta ja intensiteetistä. Myös kemialliselta koostumukseltaan samanlaisten, mutta kiderakenteeltaan erilaisten aineiden diffraktiokuviot eroavat toisistaan.

Kvalitatiivisessa faasianalyysissä tarkastellaan Ernrichin ja Opperin (2011) mukaan diffraktiokuvaajaa sekä siinä esiintyviä huippukohtia ja niiden paikkaa, leveyttä ja intensiteettiä sekä tausta-arvojen jakaumaa. Huippukohdille etsitään algoritmin avulla sijainti sekä heijasteiden absoluuttiset ja suhteelliset maksimi-intensiteetit. Voimakkain kuvaaja normalisoidaan 100 prosenttiin. Mitattua diffraktogrammia verrataan referenssitietokantaan, joka koostuu kokeellisesti määritetyistä  $d$ -arvoista ja

intensiteeteistä. Referenssitietokantoja tarjoaa mm. ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Kvantitatiivinen faasianalyysi perustuu ehtoon, jonka mukaan tietyn faasin diffraktoituneiden röntgensäteiden intensiteetti on suhteessa faasin osuuteen analysoitavassa seoksessa (Klug ja Alexander 1974). Kvantitatiivisessa faasianalyysissä on Ermrichin ja Opperin (2011) mukaan muutamia perusedellytyksiä. Analyysissä tulee käyttää heijasteiden integroituja intensiteettejä. Heijasteita on hyvä olla mahdollisimman paljon, mutta jos materiaali pyrkii suuntautumaan ja heijasteita tietyille kidehilan verkkopinnoille on paljon, se vääristää tulosta. Jos kyseessä on satunnainen näyte, kontrastit absorptiossa tulee ottaa huomioon. Tekstuurin vaikutus tulee minimoida näytteen huolellisella jauhamisella ja näytteen pyörittämisellä mittauksen aikana. Mittaustulokset on varmistettava uusinta-analyysillä sekä jollakin toisella menetelmällä (XRF tms.). Myös ennalta tunnettujen standardinäytteiden käyttö on tärkeää, jotta menetelmän toimivuus voidaan varmistaa.

Kvantitatiiviseen analyysiin on olemassa erilaisia menetelmiä, joille analyysiohjelmistot perustuvat. Tunnetuimpia ovat RIR (Reference Intensity Ratio) ja Rietveld-menetelmä. RIR perustuu diffraktiodatan suhteuttamiseen standardoidun viitemateriaalin diffraktiodataan. Standardimateriaalina RIR-menetelmässä käytetään yleensä korundia (ICDD). Rietveld-menetelmä puolestaan perustuu Billingen ja Dinnebierin (2008) mukaan diffraktiokuvion intensiteeteille muodostettuihin matemaattisiin lausekkeisiin. Niissä otetaan huomioon sekä diffraktiokuvion tausta-arvot että kuviossa näkyvät piikit, jotka edustavat Braggin heijasteita. Menetelmässä otetaan huomioon myös näytekohtaiset tekijät, kuten suuntautuneisuus, joiden vaikutukset minimoidaan korjaavilla funktioilla.

Chipera ja Bish (2013) ovat edelleen kehittäneet kvantitatiivista analyysimenetelmää, jossa datana käytetään diffraktiokuviota kokonaisuudessaan. Menetelmässä yhdistetään sekä RIR- että Rietveld-menetelmän periaatteita, ja sen tavoitteena on saada mitattua suoraan myös amorfisten ja heikosti kiteytyneiden faasien osuudet analysoitavasta materiaalista.

### **3. KANNETTAVA XRD-LAITE**

Kannettavan XRF-laitteen (röntgenfluoresenssianalysaattori, X-ray fluorescence) käyttö on malminetsinnässä yleistä. Sillä saadaan karkeasti selville näytteen kemiallinen koostumus, mutta ei kiderakennetta, kuten röntgendiffraktiolla. Jos molemmat tekniikat yhdistetään, näytteestä saadaan sekä kvalitatiivista että kvantitatiivista tietoa. Kannettavaan XRF-laitteeseen verrattuna kannettavalla XRD-laitteella on kuitenkin enemmän geometrisiä vaatimuksia, koska tekniikka perustuu röntgendiffraktioheijasteiden hakemiseen kiteiden kallistuskulmaa muuttamalla. Muun muassa tämän takia kannettavia röntgendiffraktioanalysaattoreita ei ole ollut kovin paljon tarjolla.

XRF- ja XRD -tekniikat yhdistäviä kannettavia laitteita on kehitetty eri tarkoituksiin. 2000-luvun alussa esiteltiin ensimmäinen, CCD-kameraa hyödyntävä kannettava XRD-laite, joka liittyi NASA:n rahoittamaan, Marsin maaperän tutkimiseen tähtäävään CheMin XRD/XRF -projektiin (Blake 2012). Tärkein edistysaskel tekniikan kehittämisessä oli CCD-kamera, jossa jokainen pikseli toimii yksittäisenä, energiadiispersiivisenä ilmaisimena (Cornaby ym. 2001). Laitetta kehitti kaupalliseen tarkoitukseen Sarrazin ym. (2005). Työn tuloksena markkinoille tuli akkukäyttöinen kannettava laite, joka soveltuu jauhemaisille näytteille. Arkeologiseen tutkimukseen puolestaan tarvittiin menetelmä, jossa tutkittava kohde voidaan säilyttää alkuperäisessä muodossaan. Gianoncelli ym. (2008) jatkoi laitteen kehittämistä kulttuurihistoriallisen tutkimuksen käyttöön. Eri menetelmien soveltuvuutta ovat testanneet mm. Beck ym. (2013) ja Duran ym. (2010).

#### **3.1. Kannettava XRD-laite geologisessa tutkimuksessa**

Perinteisessä, laboratoriossa tehtävässä jauhediffraktiossa näytteen on oltava puuterimaisessa muodossa ja se on sijoitettava tarkasti määritettyyn kohtaan laitteistoon nähden. Hansford (2013) on tutkinut kannettavia röntgendiffraktiotekniikoita, joissa näytteen esikäsittely on mahdollisimman vähäistä, ja näytteenä voi käyttää mitä tahansa



kivinäytettä. Hänen kehittämänsä menetelmä perustuu energiadiispersiiviseen XRD:hen (EDXRD). Siinä käytetään back-reflection-geometriaa, jossa rekisteröidään takaisinpäin diffraktoituvat säteet.

Kokeellisissa menetelmän testauksissa Hansford (2013) käytti tyhjiöön pakattua röntgensädeputkea, näytepidikettä ja CCD-ilmaisinta. Laite painoi n. 2 kg ja mittausaika oli muutaman minuutin. Back-reflection-tekniikan spektrin resoluutio on pienempi kuin muissa kannettavalle XRD:lle kehitellyissä sovelluksissa, mutta Hansfordin mukaan se sopii esimerkiksi kaivoskäyttöön, jossa mineralogia tunnetaan jo melko hyvin ja tarkoituksena on selvittää malmin rajoja, mineraalien suhteita ja malmin pitoisuuksia.

Olympus Terra XRD/XRF -laite on toistaiseksi ainoa kaupallisille markkinoille tullut kannettava XRD-analysaattori. 14,5 kg painavassa laitteessa on 1024 x 256 pikselin 2D Peltier-jäähdytteinen CCD-ilmaisin. Säteilylähteenä on käytettävissä kupari tai koboltti. Toimintalämpötilaksi valmistaja on ilmoittanut  $-10^{\circ} - 35^{\circ}\text{C}$  ja akun kestävyudeksi n. 4 tuntia. Laitteessa on patentoitu, värähtelevä näyteenpidin (VSH vibrating sample holder), jolla kiteiden suuntautuneisuus saadaan satunnaiseksi. Näytteen raekoon tulee olla alle  $150\text{ }\mu\text{m}$  ja näytemääräksi riittää 15 mg. Laitteen mahdollisuuksia litologioiden, hydrotermisten muuttumistulosten ja eri malmityyppien tunnistamisessa ovat testanneet kaivosympäristössä mm. Uvarova ym. (2014, 2016), Baensch (2014) ja Burkett (2015).

Uvarovan ym. (2014) tutkimuksessa analysoitiin 200 kairasydännäytettä Australian Nairnen rikkikiisuesiintymästä. Kivet koostuivat metasedimenteistä, joissa oli hienorakeista grauvakkaa, kvartsiitteja sekä rikkikiisu- ja magneettikiisupitoisia hiekkakiviä. Lävistyksen sisälsivät myös sulfidimalmeja ja doleriittijuonia. Analyysit tehtiin kannettavilla XRF- ja XRD-laitteilla sekä laboratoriokäyttöisellä XRD:llä. Kairasydämet logattiin ja analyysituloksia tulkittiin loggausten pohjalta. Laboratoriokäyttöisessä Bruker D4 Endeavor AXS -laitteessa säteilylähteenä oli koboltti,  $2\theta$ -kulman vaihteluväli  $5^{\circ} - 90^{\circ}$  ja kulmaresoluutio  $0,02^{\circ}$ . Datan keräämiseen käytettiin 7 minuuttia näytettä kohden. Olympus Terra pXRD:n säteilylähteenä oli myös koboltti,  $2\theta$ -kulman vaihteluväli  $5^{\circ} - 55^{\circ}$  ja kulmaresoluutio  $0,25^{\circ}$ . Datankeräysaika näytettä kohden oli 10 minuuttia.

Laboratorioanalyysiä varten näyte sekoitettiin etanolilla tahnaksi, jotta mineraalikiteiden suuntautuneisuus olisi mahdollisimman satunnainen. Olympus Terra pXRD -laitetta varten näytteelle ei tehty lisäkäsittelyä, koska hiukkasten koko oli alle 130 µm ja näytteille käytettiin pietsoharmonisesti värähtelevää VSH-näytepidikettä. Molemmissa XRD-menetelmissä näytteen määrä oli 100–200 mg. Kaikki näytteet sisälsivät kvartsia, jota käytettiin sisäisenä standardina mineraalien diffraktiohuippujen paikan varmistamiseen ja tarvittaessa korjausten tekemiseen.

Diffraktiodata käsiteltiin ja mineraaliseurueet arvioitiin kvantitatiivisesti sekä RIR-pohjaisella Bruker Diffrac.eva-ohjelmalla että Rietveld-metodiin perustuvalla Siroquant-tekniikalla. Jokainen taustasta erottuva huippukohta tutkittiin ja jokaisesta analysoidusta näytteestä tehtiin mineraalitunnistus manuaalisesti. Näin varmistettiin, että monifaasisten näytteiden kaikki komponentit saatiin tunnistettua. Vertailukohdaksi valmistettiin kaksi keinotekoista näytettä, jotka sisälsivät tavallisia, helposti tunnistettavia mineraaleja, kuten kvartsia, albiittia, muskoviittia, biotiittia, sarvivälkettä ja rikkikiisua. Keinotekoiset näytteet analysoitiin samalla tavalla kuin muutkin näytteet, ja myös niiden diffraktiodata käsiteltiin molemmilla datankäsittelyohjelmilla. Näin saatuja tuloksia verrattiin oikeiden ja keinotekoisesti valmistettujen näytteiden kesken. Myös XRF-laitteella saatuja tuloksia verrattiin molemmilla XRD-tekniikoilla saatuihin tuloksiin.

Uvarovan ym. (2014) mukaan keinotekoisista näytesekoituksista saatujen tulosten perusteella laboratoriokäyttöinen XRD-laite analysoi kiillemineraalien osuuden liian suureksi molemmilla analyysiohjelmilla, vaikka Siroquant-ohjelman antamat tulokset olivatkin lähempänä oikeita osuuksia. Vastaavasti muiden mineraalien osuudet olivat liian alhaisia. Kannettavalla XRD-analysaattorilla kerätty data puolestaan antoi kummallakin analyysiohjelmalla tuloksia, jotka olivat lähempänä oikeita mineraaliosuuksia kuin laboratoriolaitteella saadut luvut. Erot liittyvät kiillemineraalien suuntautuneisuuteen sekä Rietveld-menetelmän antamaan mahdollisuuteen korjata suuntautuneisuuden vaikutuksia analyysituloksissa. Kannettavan XRD Terra -laitteen värähtelevä näytepidike tuottaa näytteen kaikille kidealkioille satunnaisen suuntautuneisuuden.

XRD-tekniikalla saatuja tuloksia vertailtiin myös kannettavalla XRF:llä saatuihin tuloksiin. XRF-datan avulla saatiin tunnistettua ja erotettua näyteaineistosta metasedimentit, sulfidimineralisaatiot ja doleriittijuonet. XRD:llä saatu sulfidien osuus oli samansuuntainen kuin XRF:llä saadut tulokset, jotka perustuivat rikin määrään.

Kannettavalla XRF-laitteella kevyimmät alkuaineet, joiden atomiluku on alle 12, jäävät analysoimatta, joten Uvarovan ym. (2014) mukaan tutkimuksessa esimerkiksi Capitoisia karbonaatteja ei voitu osoittaa analyysillä, vaikka kalsium tuli analyysituloksissa esiin selvästi. Myöskään kannettavan XRD:n tuottamalla datalla ei saatu todisteita karbonaateista, sen sijaan sillä pystyttiin tunnistamaan kalsiumpitoinen amfiboli, aktinoliitti, joka liittyy esiintymässä havaittuihin doleriittijuoniin. Tämä toimii esimerkkinä siitä, kuinka menetelmät voivat täydentää toisiaan.

Myös Burkett (2015) on tutkinut kannettavan XRD-laitteen soveltuvuutta kvantitatiiviseen mineralogiseen analyysiin. Hän vertasi Olympus Terra pXRD -laitteella saatuja tuloksia laboratoriolaitteistolla mitattuihin tuloksiin. Myös XRF-tekniikka oli mukana vertailussa. Näytteinä oli sekä synteettisesti valmistettuja mineraalisekoituksia että hydrotermisesti muuttuneita kiviä eri esiintymistä. Synteettiset näytteet sisälsivät kvartsia, kaoliniittia, muskoviittia, albiittia ja rikkikiisua. Diffraktogrammit analysoitiin kvantitatiivisesti Rietveld-pohjaisella Siroquant-tekniikalla. Synteettisten näytteiden mineraaleista muskoviitin tunnistaminen oli kannettavalla XRD:llä heikkoa, kun pitoisuudet olivat alle 10 %.

Hydrotermisesti muuttuneiden kivien diffraktio tehtiin laboratorio-XRD:llä ja analysoitiin Siroquant-tekniikalla. Tulokset vahvistettiin XRF-menetelmällä. Kannettavalla XRD:llä datan keräämisessä käytettiin eripituisia aikoja; 5, 10, 20 ja 40 minuuttia. Näytteiden joukossa oli eri kivilajeja ja muuttumistyypppejä. Burkettin (2015) mukaan tulokset osoittivat, että jo 5 minuuttia riitti kvantitatiivisen analyysin saamiseen kaikista faaseista. Kvantitatiivisen analyysin tulosten tarkkuus taas parani pienten mineraalifaasien osalta merkittävästi sen mukaan, kuinka kauan dataa kerättiin. 20 ja 40 minuutin data-aineiston kvantitatiiviset tulokset vastasivat laboratoriossa saatuja tuloksia kaikkien yli 5 % osuudella esiintyvien päämineraalifaasien kohdalla. Alle 5 % osuudella esiintyvien faasien kohdalla pXRD:llä saatu data vastasi huonosti laboratoriossa kerättyä XRD-dataa, lukuun ottamatta rikkikiisua ja magnetiittia. Yli

puolessa näytteistä pXRD kuitenkin tunnisti myös sivumineraalifaasit, vaikka niiden tarkkaa määrää ei pystytty määrittämään.

### **3.2. Kannettava XRD kulttuurihistoriallisessa tutkimuksessa**

Kulttuurihistoriallisen tutkimuksen erityisvaatimuksena on, että tutkittava kohde säilyy tutkimuksessa lähes koskemattomana. Tätä tarkoitusta varten Gianoncelli ym. (2008) kehitti XRF/XRD-instrumentin prototyypin, jossa laitetta liikutellaan tutkimuskohteen pinnalla. Kahden laserosoitimen määrittämässä risteyskohdassa röntgensäde läpäisee kohteen pinnan. Menetelmä perustuu analysoitavan pisteen riittävän pieneen kokoon, jotta pinnan mahdolliset vaihtelut ja muodot eivät vaikuttaisi mittaukseen, kuten perinteisessä röntgendiffraktiossa.

Gianoncellin laitteessa röntgensädelähteenä käytettiin kuparianodia, jolloin 2 $\theta$ -kulman vaihteluväli oli 10° – 50°. Tämä vastaa Gianoncellin mukaan niiden materiaalien d-arvoja, joista kulttuurihistoriallisessa tutkimuksessa ollaan kiinnostuneita. Ilmaisimena laitteessa käytettiin 2D-kuvalevyä (imaging plate).

Duran ym. (2010) on vertaillut erilaisia röntgendiffraktioon perustuvia menetelmiä arkeologisessa tutkimuksessa. Siinä kohteet halutaan säilyttää alkuperäisessä asussaan, jolloin näytemäärien on oltava mahdollisimman pieniä. Yhtenä menetelmänä vertailussa oli mukana edellä mainittu, Gianoncellin ym. (2008) kehittämä kannettava XRD-laite. Tekniikka mahdollistaa esimerkiksi seinämaalauksen mineralogisen analysoinnin ilman mitään kontaktia itse kohteeseen. Röntgensädeilmaisimen ja analysoitavan pinnan etäisyys oli tutkimuksessa 15 mm.

Duranin ym. (2010) tutkimuksen kohteena olivat Pompeijin seinämaalausten pigmentit, joista löydettiin muun muassa götiittiä, hematiittiä, sinooperia, glaukoniittiä, kalsiittiä, dolomiittiä ja aragoniittiä. Tutkimuksen yhtenä tuloksena todettiin, että kannettavalla XRD-järjestelmällä saatiin samankaltaisia tuloksia kuin tarkkuudeltaan paremmalla mikrodiffraktiotekniikalla. Parhaat tulokset saatiin kuitenkin SR-HRPD-menetelmällä (synchrotron high-resolution X-ray powder diffraction).

#### 4. KANNETTAVAN XRD-LAITTEEN ETUJA JA RAJOITTEITA

Kannettavan teknologian suurimpia eroja perinteisiin laboratoriolaitteisiin verrattuna ovat laitteen kestävyys kenttäolosuhteissa, liikkuvien osien ja vesijäähdytyksen puuttuminen, laitteen pieni koko sekä vähäinen virrankulutus (Baensch 2014). Kannettavan XRD:n hyviä puolia ovat Burkettin (2015) mukaan datankeräyksen suhteellinen nopeus kenttäolosuhteissa sekä se, että edistyneiden näytepidikkeiden ansiosta näytettä ei tarvitse juuri esikäsitellä.

Uvarovan ym. (2014) mukaan tutkimuksessa pystyttiin tunnistamaan näyte kivien mineraalit ja niiden osuudet vertailukelpoisesti molemmilla XRD-tekniikoilla ja analyysiohjelmistoilla. Kannettavassa XRD-laitteessa etuna oli kuitenkin värähtelevä näytepidin, joka eliminoi laattamaisten mineraalien, kuten kiilteiden, kloriittien ja amfibolien tuottaman vääristymän analyysituloksissa. Asian pystyy korjaamaan myös Rietved-menetelmää käyttävällä analyysiohjelmistolla. Tutkimuksessa tuodaan kuitenkin esiin, että RIR-pohjaiset menetelmät ovat käyttäjäystävällisempiä, koska ne eivät vaadi syvällistä perehtymistä XRD-tekniikkaan tai kide-tieteeseen.

Uvarovan ym. (2016) tutkimuksessa näytteenä oli porasoijaa, joka osoittautui ihanteelliseksi näytemateriaaliksi hienojakoisen raekokonsa takia. Tutkimuksen mukaan porasoija myös edustaa kiviainesta paremmin kuin kairasydän, ja sen avulla voidaan saada jopa senttimetrien tarkkuudella tietoa kiven geokemiallisista muutoksista. Uvarovan ym. (2016) mukaan porasoija sopii hyvin reaaliaikaiseen analyysiin. Kannettavilla XRF- ja XRD-laitteilla analysoituna se on perinteistä kairasydänloggausta ja laboratorioskäsitelyä nopeampi ja halvempi tapa saada kvantitatiivista geologista tietoa.

Tulosten tarkkuus ja luotettavuus ovat tärkeimpiä tekijöitä laitteen käyttökelpoisuutta arvioitaessa. Burkettin (2015) mukaan kannettavan XRD-laitteen avulla pystytään tunnistamaan muuttuneita mineraaliseurueita, mikä on malminetsinnän kannalta tärkeää, koska siten päästään malmiesiintymän tai geotermisen systeemin

syntyolosuhteiden jäljille. Laitteella ei kuitenkaan pystytä luotettavasti tunnistamaan mineraaleja, joiden osuus on vain muutama prosentti näytteestä. Myös heikosti kiteytyneet ja amorfiset materiaalit, joita on tyypillisesti esimerkiksi sekundäärisessä kaivosjätteessä, tuottavat huonoja diffraktiotuloksia (Jamieson ym. 2015).

## **5. YHTEENVETO**

XRD- ja XRF-analysaattorit yhdistävä kannettava laite on herättänyt suuria odotuksia malminetsintäpiireissä. Laitteelta odotetaan nopeita ja luotettavia tuloksia, kompaktia ja kevyttä toteutusta sekä helppoa käytettävyyttä kenttäolosuhteissa. Myös näytteiden esikäsittelyn olisi oltava minimaalista. Tässä työssä käsitellyissä tutkimuksissa on tullut esiin ainakin menetelmän nopeus ja näytteenkäsittelyn helppous. Tulosten luotettavuuskin on hyvä, kunhan eri tekniikoilla saatua tietoa osataan tulkita ja yhdistellä oikein.

Kannettavan XRD-analysaattorin käyttökelpoisuutta malminetsinnässä on tutkittu toistaiseksi lähinnä kaivosympäristössä. Kannettavalla laitteella ja laboratorio-XRD:llä saatujen tulosten vertailussa kannettavalla laitteella saatiin jopa parempia tuloksia suuntautuneisuuden taipuvaisten mineraalien, kuten kiilteiden, amfibolien ja kloriittien osalta, koska värähtelevä näytepidin poistaa suuntautuneisuuden aiheuttamia tulosten vääristymiä.

Tutkimusten perusteella kannettava XRD soveltuu esimerkiksi hydrotermisten muuttumistulosten tunnistamiseen. Yhdessä XRF-tekniikan kanssa sillä pystytään identifioimaan myös esimerkiksi sulfidimineraaleja. Heikosti kiteytyneiden ja amorfisten materiaalien tunnistamiseen menetelmä ei sovellu ainakaan vielä, mutta kehittyvät kvantitatiiviset analyysimenetelmät saattavat muuttaa asiaa. Menetelmällä ei myöskään pystytä tunnistamaan vain muutaman prosentin osuudella näytteessä esiintyviä mineraaleja.

Suhteellisen harvoin käytettyä näytemateriaalina on kairausten yhteydessä syntyvä porasoija, joka on osoittautunut erinomaiseksi näytemateriaaliksi kannettavalla laitteella

tapahtuvaan, reaaliaikaiseen kivien analysointiin. Kannettavan XRD:n erästä sovellusta on testattu kulttuurihistoriallisessa tutkimuksessa myös täysin käsittelemättömän näytepinnan tutkimukseen, johon se soveltuu, jos tuloksilta ei vaadita suurta tarkkuutta.

Kaikissa niissä tutkimuksissa, joihin tässä työssä on viitattu, on korostunut XRF- ja XRD-tekniikoiden mahdollisuudet toisiaan täydentävinä menetelminä. Kun samalla laitteella saadaan dataa molemmilla menetelmillä, se lisää kentällä tehtyjen havaintojen luotettavuutta. Täysin suoria tutkimustuloksia laitteella ei kuitenkaan saada. Myös analyysiohjelmistojen käyttäminen datan käsittelyssä vaatii sekä mineralogista että menetelmäteknistä perehtyneisyyttä.

## LÄHTEET

Baensch, A. T. 2014. New generation portable XRF and XRD; Mars Rover technologies landing on Earth. Report book – Primary industries and resources SA, 2014, 44–46.

Barnes, P., Jacques, S., Vickers, M. 1997-2006. Powder diffraction. Birkbeck College, University of London. <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>. 12.1.2017.

Beck, L., Rousselière, H., Castaing, J., Duran, A., Lebon, M., Moignard, B., Plassard, F. 2014. First use of portable system coupling X-ray diffraction and X-ray fluorescence for in-situ analysis of prehistoric rock art. *Talanta* 129, 459–464.

Billinge, S. J. L. ja Dinnebier, Robert E. 2008. Powder diffraction: Theory and practice. Cambridge. Royal Society of Chemistry. eBook Collection (EBSCOhost). 24.11. 2016.

Blake, D. 2012. The development of the CheMin XRD/XRF: Reflections on building a spacecraft instrument. 2012 IEEE Aerospace Conference.

Burkett, D. A. 2015. The application of portable X-ray diffraction to quantitative mineralogical analysis of hydrothermal systems. *Canadian Mineralogist*, vol. 53, issue 3, 429–454.

Chipera, S. J. ja Bish, D. L. 2013. Fitting full x-ray diffraction patterns for quantitative analysis: a method for readily quantifying crystalline and disordered phases. *Advances in materials physics and chemistry* 3, 47–53.

Cornaby, S., Reyes-Mena, R., Pew, H. K., Moody, P. W., Hughes, T., Stradling, A., Turner, D. C. ja Knight, L. V. 2001. An XRD/XRF instrument for the microanalysis of rocks and minerals. *Measurement science and technology*, volume 12, number 6.

Duran, A., Castaing, J., Walter, P. 2010. X-ray diffraction studies of Pompeian wall paintings using synchrotron radiation and dedicated laboratory made systems. *Applied Physics A* 99, 333–340.

Ermrich, M. ja Oppen, D. 2011. X-ray powder diffraction. XRD for the analyst. PANalytical.

Gazley, M. F. ja Fisher, L. A. 2014. A review of the reliability and validity of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) data. Teoksessa: Mineral resource and ore reserve estimation – The AusIMM guide to good practice. 2nd ed. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, 69–82.

Gianoncelli, A., Castaing, J., Ortega, L., Dooryhée, E., Salomon, J., Walter, P., Hodeau, J.-L., Bordet, P. 2008. A portable instrument for in situ determination of the chemical and phase compositions of cultural heritage objects. *X-Ray spectrometry* 37, 418–423.

Hansford, G. M. 2013. X-ray diffraction without sample preparation: Proof-of-principle experiments. *Nuclear instruments and methods in physics research A* 728, 102–106.

ICDD International Centre for Diffraction Data. Quantitative analysis. Reference intensity ratio (RIR). [www.icdd.com](http://www.icdd.com). 1.12.2016.

Jamieson, H. E., Walker, S. R., Parsons, M. B. 2015. Mineralogical characterization of mine waste. *Applied geochemistry* 57, 85–105.

Klug, H. P. ja Alexander, L. E. 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. 2nd ed. Wiley, New York. 966 s.



Olympus Terra field portable XRD/XRF for material analysis. [http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/mobile-benchtop-xrd/terra/#!/cms\[tab\]=%2Fxf-xrd%2Fmobile-benchtop-xrd%2Fterra%2Fresources](http://www.olympus-ims.com/en/xrf-xrd/mobile-benchtop-xrd/terra/#!/cms[tab]=%2Fxf-xrd%2Fmobile-benchtop-xrd%2Fterra%2Fresources). 13.12.2016.

Sarala, P. 2015. Surficial geochemical exploration methods. Teoksessa: Mayer, W. D., Lahtinen, R. ja O'Brien, H. (toim.). Mineral deposits of Finland. Chapter 10.1. Elsevier, Amsterdam, 711–731.

Sarala, P. 2016. Comparison of different portable XRF methods for determining till geochemistry. *Geochemistry, exploration, environment, analysis* 16, 181-192.

Sarrazin, P., Blake, D., Feldman, S., Chipera, S. 2005. Field deployment of a portable X-ray diffraction/X-ray fluorescence instrument on Mars analog terrain. *Powder diffraction* volume 20, issue 2. June 2005, 128–133.

Speakman, S. A. Basics of X-ray powder diffraction. Training to become an independent user of the X-ray SEF at the Center for materials science and engineering at MIT. Massachusetts Institute of Technology. <http://prism.mit.edu/xray/oldsite/Basics> of X-Ray Powder Diffraction.pdf. 12.1.2017.

Tuisku, Pekka 2015. Yleinen mineralogia -kurssin luentomateriaali.

Uda, M., Ishizaki, A., Satoh, R. 2005. Portable X-ray diffractometer equipped with XRF for archaeometry. *Nuclear instruments and methods in physics research B* 239 (2005), 77–84.

Uvarova, Y. A., Baensch, A. T., Cleverley, J. S. 2014. Coupled XRF and XRD analyses for efficient and rapid characterization of geological materials: Applications for the mineral exploration and mining industry. *Explore* 162, 1–14.

Uvarova, Y. A., Gazley, M. F., Cleverley, J. S., Baensch, A. T., Lawie, D., leGras, M. 2016. Representative, high-spatial resolution geochemistry from diamond drill fines (powders): An example from Brukunga, Adelaide, South Australia. *Journal of Geochemical Exploration* 170, 1–9.